

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-030112

(43)Date of publication of application : 04.02.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B05D 5/04

B05D 7/04

D21H 19/16

(21)Application number : 07-184082

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 20.07.1995

(72)Inventor : IKEDA MITSUHIRO
SUZAKI KATSUMITSU
KATO MAKOTO

(54) INK JET RECEIVING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a receiving material having photographic gloss and high transparency by forming an ink absorbing layer as a three-dimensionally crosslinked layer formed from an amphoteric water-soluble polymer containing both of an anionic monomer and a cationic monomer as constitutional units and an aziridine crosslinking agent.

SOLUTION: In an ink jet receiving material wherein ink absorbing layer is provided on a support, the ink absorbing layer is formed as a three-dimensional crosslinked layer formed from at least one amphoteric water-soluble polymer containing both of an anionic monomer and a cationic monomer as constitutional units and an aziridine crosslinking agent reacting with the amphoteric water-soluble polymer. The amphoteric water-soluble polymer generates an ion bond between molecules and in molecules and film strength can be increased. Since anionic groups are reacted with the aziridine crosslinking agent to form a chemical bond, a polymer itself is made insoluble by three-dimensional crosslinking and water resistance can be provided to a film itself.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-30112

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
B 0 5 D 5/04			B 0 5 D 5/04	
			7/04	
D 2 1 H 19/16			D 2 1 H 1/34	C
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 19 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-184082

(22) 出願日 平成7年(1995)7月20日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 池田 光弘

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 須崎 浩光

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 加藤 真

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット被記録材

(57) 【要約】

【課題】 水滴の付着等によって、記録が破壊される問題を解決した、インクジェット被記録材を提供する。特に写真調の光沢を有する被記録材、透明性が高い被記録材、バックプリント型被記録材を提供する。

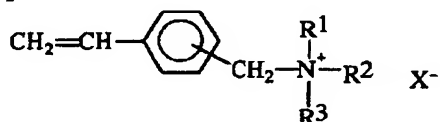
【解決手段】 アニオン性モノマーとカチオン性モノマーの両方を構成単位として含む両イオン性水溶性ポリマーと、該両イオン性水溶性ポリマーと反応するアジリジン架橋剤とを含む塗液を支持体上に塗布し、三次元架橋させたインク吸収層を支持体上に設けたことを特徴とするインクジェット被記録材。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にインク吸収層を設けたインクジェット被記録材において、該インク吸収層が、アニオン性モノマーとカチオン性モノマーの両方を構成単位として含む少なくとも 1 つの両イオン性水溶性ポリマーと、該両イオン性水溶性ポリマーと反応するアジリジン架橋剤とから形成される三次元架橋した層であることを特徴とするインクジェット被記録材。

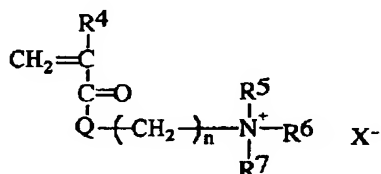
【請求項 2】 両イオン性水溶性ポリマーが、一般式化 1～化 3 で示される化合物から選ばれる少なくとも 1 つの 4 級アンモニウム塩基を有するカチオン性モノマーを構成単位として含む両イオン性水溶性ポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット用被記録材。

【化 1】



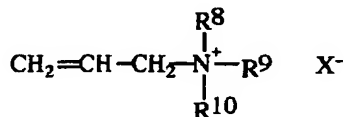
(化 1 中 R¹、R²、R³はアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻はハロゲンイオン、硫酸イオン、アルキルスルホン酸アニオンまたはアルキルカルボン酸アニオンを表す。)

【化 2】



(化 2 中、R⁴は水素またはメチル基を表し、Qは酸素もしくはNH基を表す。R⁵、R⁶、R⁷はメチル基またはエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻は化 1 中の X⁻と同じである。nは 2 または 3 の整数を表す。)

【化 3】



(化 3 中 R⁸、R⁹、R¹⁰はメチル、エチルまたはアリル基を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻は化 1 中の X⁻と同じである。)

【請求項 3】 該インク吸収層が、前記一般式化 1 で示される少なくとも 1 つの 4 級アンモニウム塩基を有するモノマーを構成単位の 1 つとする両イオン性水溶性ポリマー (a) と前記一般式化 2 または化 3 で示される化合物から選ばれる少なくとも 1 つの 4 級アンモニウム塩基

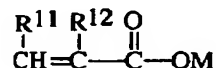
を有するモノマーを構成単位の 1 つとする両イオン性水溶性ポリマー (b) とを含有することを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット用被記録材。

【請求項 4】 構成単位として含まれる 4 級アンモニウム塩基を有するモノマーの量が、両イオン性水溶性ポリマー (a) では 50 重量%以上、両イオン性水溶性ポリマー (b) では 50 重量%以下であることを特徴とする請求項 3 記載のインクジェット用被記録材。

【請求項 5】 該インク吸収層が、アジリジン架橋剤と反応する少なくとも 1 つのアニオン性水溶性ポリマーを含有することを特徴とする請求項 1～4 いずれか記載のインクジェット被記録材。

【請求項 6】 両イオン性水溶性ポリマーおよびアニオン性水溶性ポリマーが、下記一般式化 4 で示される化合物から選ばれる少なくとも 1 つのアニオン性モノマーを構成単位として含む水溶性ポリマーであることを特徴とする請求項 1～5 いずれか記載のインクジェット用被記録材。

【化 4】



(化 4 中、R¹¹、R¹²は水素原子、アルキル基、カルボキシル基またはその塩を、Mは水素イオン、アンモニウムイオンまたは金属イオンを表す。)

【請求項 7】 両イオン性水溶性ポリマーおよびアニオン性水溶性ポリマーの少なくともいずれかが、構成単位としてアクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン、2-メトシキエチルアクリレートから選ばれる少なくとも 1 つの水溶性モノマーを構成単位として含む水溶性ポリマーであることを特徴とする請求項 1～6 いずれか記載のインクジェット用被記録材。

【請求項 8】 アジリジン架橋剤が、トリメチロールプロパントリーβ-アジリジニルプロピオネート、N、N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジニルカルボキサミド)、テトラメチロールメタントリーβ-アジリジニルプロピオネートから選ばれる少なくとも 1 つのアジリジン架橋剤であることを特徴とする請求項 1～7 いずれか記載のインクジェット用被記録材。

【請求項 9】 支持体が、Lab 表色系による白色度 W が 80 以上のポリエステルフィルムまたは樹脂被覆紙であることを特徴とする請求項 1～8 いずれか記載のインクジェット用被記録材。

【請求項 10】 支持体上にインク吸収層を設けたインクジェット被記録材において、該インクジェット被記録材のインク吸収層側の Lab 表色系による白色度 W が 8

0以上であることを特徴とする請求項1～9いずれか記載のインクジェット用被記録材。

【請求項11】 支持体が、JIS-K-7105によるヘーズ（曇価）が3.0以下の透明支持体であることを特徴とする請求項1～8いずれか記載のインクジェット用被記録材。

【請求項12】 支持体上にインク吸収層を設けたインクジェット被記録材において、該インクジェット被記録材のJIS-K-7105によるヘーズ（曇価）が5.0以下であることを特徴とする請求項1～8、11いずれか記載のインクジェット用被記録材。

【請求項13】 屈折率1.7以下の顔料粒子を含む多孔性のインク吸収層であることを特徴とする請求項1～8いずれか記載のインクジェット用被記録材。

【請求項14】 該インク吸収層が、BET法による比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である顔料粒子を含む多孔性のインク吸収層であることを特徴とする請求項1～8、13いずれか記載のインクジェット用被記録材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェット記録方式を利用したプリンターやプロッターに使用される被記録材に関するものであり、特にカラー記録での要望が高い写真の印画紙調の光沢を有するインクジェット用被記録材、OHPフィルムとして使用可能な透明性が高い被記録材および透明支持体上の多孔性のインク吸収層側から原画像の鏡像で印字した画像を透明支持体側から観察する所謂バックプリント型被記録材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェットプリンターやプロッターの目ざましい進歩により、フルカラーでしかも高精細な画像が容易に得られるようになってきた。これに伴い、従来からあるインクジェット記録用の上質紙や塗工紙以外のインクジェット用被記録材の開発が切望されている。

【0003】インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙等の被記録材に付着させ、画像・文字等の記録を行なうものである。インクジェットプリンターやプロッターは、高速印字性や低騒音性に優れ、記録パターンとの融通性が大きく、現像一定着が不要等の特長があり、複雑な画像を正確、且つ迅速に形成することができる点で注目されている。特にコンピューターにより作成した文字や各種図形等の画像情報のハードコピー作成装置として、種々の用途において、近年急速に普及している。又、複数個のインクノズルを使用することにより、多色記録を行うことも容易である。多色インクジェット方式により、形成されるカラー画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録を得ることが可

能であり、更に作成部数が少ない用途においては、印刷技術や写真技術によるよりも安価で済むことから広く応用されつつある。

【0004】最近では、銀塩写真の画像に匹敵する高精細な画像を出力できるインクジェットプリンター等が安価で市販されている。インクジェット用被記録材は、銀塩写真方式と比べ同品質の画像が得られながら非常に安価であることから、大面積の画像が必要な電飾看板や商品見本等で表示画像を頻繁に取り替える利用者にとって経済的に大きなメリットがある。また、最近一般的になってきたパーソナルコンピューター上で画像を作成し、これをプリントアウトを見ながら配色やレイアウトを訂正することは従来の銀塩写真方式では全く無理であったがインクジェット記録ではこのような操作が気軽にできるという長所もある。

【0005】インクジェットプリンターやプロッターの利用分野として、最近、特に注目されているものとしては、写真に近い画質が要求される印刷分野におけるカラー版下の作製やデザイン部門でのデザインイメージのアウトプット等のフルカラー画像記録等や、コンピューターで作成した画像情報をインクジェットプリンターにより透明な被記録材に記録し、会議のプレゼンテーション等でOHP（オーバーヘッドプロジェクター）で利用する等がある。

【0006】また、電飾看板や表示等に使用される、透明支持体上のインク吸収層側に原画像の鏡像で印字した画像を、透明支持体側から観察するインクジェット記録用被記録材（バックプリント型被記録材）などがある。現在ではこのような電飾看板や表示用の記録材としては銀塩写真フィルムが利用されているが、銀塩写真方式は画像が極めてよいという利点はあるものの非常に高価であり、看板等の画像面積の大きな表示には経済的に不利である。また、その作製は現像所などに依頼しなければならず、各事業所などで画像を見ながら気軽に原画像を訂正することなどはできなかった。

【0007】上述した、インクジェットプリンターやプロッターの利用分野からの要望や、インクジェットプリンターやプロッターの普及に伴い、被記録材に対する要望が多様化し、例えば、銀塩カラー写真並の高い光沢表面を有する、優れた外観適性を備えた被記録材、OHPフィルムとして使用可能な透明性の高い被記録材、電飾看板や表示等に使用される透明支持体上のインク吸収層側に原画像の鏡像で印字した画像を、透明支持体側から観察するインクジェット記録用被記録材（バックプリント型被記録材）などが要望されている。

【0008】インクジェット記録方式で使用する被記録材としては、通常の印刷、或は筆記用上質紙やコーテッド紙を用いることができる様に、装置やインク組成の面から努力がなされてきた。しかし、高速化・高精細化、或はフルカラー化等インクジェット記録装置の性能

の向上や用途の拡大に伴い、被記録材に対しても、より高度な特性が要求されるようになった。即ち、当該被記録材としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早くて、印字ドットが重なった場合においてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、且つ周辺が滑らかでぼやけないこと等が要求される。特に、カラー記録の場合は、イエロー・マゼンタ・シアン・ブラックの単色記録だけでなく、これらの色を重ねる重色記録がなされ、インク付着量が更に多くなるために極めて厳しい性能が要求される。

【0009】従来インクジェット用被記録材としては、例えば特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、同64-11877号公報等に見られるシリカ等含珪素顔料を水系バインダーとともに紙表面に塗工して得られる被記録材が提案されているが、これらの例で用いられているシリカ等の顔料微粒子は吸油量が大きく、これらを使用した被記録材は一般にインクの吸収容量および吸収速度の点ではある程度のレベルに達するものであるが、シリカ等の無機顔料を多量に塗工層中に導入する必要があることから被記録材自体の表面光沢が低下するという欠点を有する。光沢性を改善する目的でシリカに替えてコロイダルシリカを使用すると先の特開昭56-157号公報に記載されているようにインクの吸収性を悪くするため好ましくない。あるいは、特開平3-215082号、同4-67986号、同5-32037号公報等に記載されているように微細なアルミナゾルを水溶性バインダーとともに支持体表面に塗工することで透明性を有する被記録材を形成する方法が記載されているが、塗工層中におけるアルミナゾル（擬ペーマイト）のバインダーに対する比率を高めないでインク吸収性が劣る問題があり、こうした顔料比率の高い塗工層は塗布乾燥の際塗膜のひび割れが非常に発生しやすく、かつ塗工量も20g/m²程度以上でなければインク吸収容量が充分でないため厚膜塗布が必要であることからさらに実製造における乾燥条件のコントロール等が困難となる問題がある。さらに塗膜強度が弱い場合インクジェット記録した表面が擦られることで容易に画像が剥離する問題や、印字後にカールが発生しやすいという種々の問題があることに加え、塗膜の透明性が劣る為、高光沢表面を有する支持体を用いた場合でさえも、光沢表面が得られないという欠点を有する。また、光沢表面を備えたインクジェット被記録材としては、塗層が湿潤状態にある間にキャスト仕上げして得られるキャスト塗被紙が特開平6-320857号公報などに記載されているが、銀塩写真と比較するとその表面光沢は極めて低く、銀塩写真の質感が得られるものではない。

【0010】一方、透明性および／または光沢性を高めたインク吸収層を形成するためには上記のような種々の無機顔料は使用しないか使用しても添加量は少量に限られてくることから、インク吸収性は支持体表面に形成される樹脂層に委ねられることが多い。従来こうした用途に使用される樹脂の例としては、例えば特開昭57-38185号、同62-184879号公報等に記載されるようなポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、特開昭60-168651号、同60-171143号、同61-134290号公報に記載されるようなポリビニルアルコールを主体とする樹脂組成物、特開昭60-234879号公報に示されるビニルアルコールとオレフィンまたはスチレンと無水マレイン酸との共重合体、特開昭61-74879号公報に示されるポリエチレンオキサライドとイソシアネートとの架橋物、特開昭61-181679号公報に示されるカルボキシメチルセルロースとポリエチレンオキサライドとの混合物、特開昭61-132377号公報に示されるポリビニルアルコールにメタクリルアミドをグラフト化したポリマー、特開昭62-220383号公報に示されるカルボキシシル基を有するアクリル系ポリマー、特開平4-214382号公報等に示されるポリビニルアセタール系ポリマー、特開平4-282282号、同4-285650号公報に記載されるような架橋性アクリル系ポリマー等種々のインク吸収性ポリマーが提案されている。しかしながら、これらはいずれも皮膜自体の耐水性がないため、水滴の付着等により皮膜が溶解し、記録が破壊される問題がある。

【0011】一方、耐水性を高めた被記録材としては、特開昭63-183874号公報には、カチオン性樹脂と、アニオン性樹脂を特定の割合で混合し、両イオンのイオン結合により皮膜強度を高め、耐水性を高めた被記録材が提案されているが、イオン結合だけでは水滴の滴下による皮膜の溶解を避けることはできない。また、特開平4-282282号公報、特開平4-285650号公報等には架橋性ポリマーから構成されるポリマーマトリックスと吸収性ポリマーとの混合させた被記録材が提案されているが、これらはいずれも水滴の付着によって被記録材の表面が水に溶解したり、染料が水に溶解して皮膜から流れだしたり、皮膜中で染料がにじむ等によって、記録が破壊される問題があった。また、印字した部分はインク中の水によって表面が侵されるため、たとえ高光沢表面を有する支持体を用いても、印字した部分の表面光沢が低下するのを避けることはできなかった。

【0012】また、電飾看板や表示は室内での展示にとどまらず屋外に置かれることも多く、したがって、雨や急激な湿度変化により画像が濡れることがあるため、画像に耐水性が求められる。しかしながら、インクジェット記録で形成された画像は一般的に耐水性が低く、これがインクジェット方式の大きな欠点となっていた。ま

た、インク吸収層側からは蛍光灯光、透明支持体側からは太陽光が照射されるため、画像の耐光性も必要である。

【0013】一般に、電飾看板や表示では、インク吸収層に形成された画像を透過した光が観察される。しかし、このような透過光がない状態、つまり電飾用の蛍光灯が消灯しており、透明支持体側からの反射光だけでも画像が明瞭に観察できることも必要である。また、当然のことながら、画像が記録されたままの状態でも電飾看板などに装着されなくても、自然なフルカラー画像が観察されなければならない。

【0014】このようなインクジェット記録用のバックプリント型被記録材として、たとえば、特開昭58-136480号公報では、透明な支持体に屈折率1.58以下の顔料を主成分とするインク受理層を設けたインクジェット用被記録材が記載されている。この被記録材は顔料をインク受理層に用いているためインクの吸収性は良好であるが、インクの定着性、画像のにじみや耐水性が十分ではない。しかも、顔料の屈折率が1.58以下であるため特に屈折率が1.45以下の場合では非画像部の白色度が低く、白色ガラス上に貼られる電飾看板や表示のような用途では問題ないが、被記録材に記録された画像を反射光で観察する場合には非画像部の白色度が足りないためフルカラー画像として満足できるものではない。これに対処するために同公報では支持体に隣接するインク受理層の上に更に白色のインク受理層を設け、インク受理層を2層構成としている。

【0015】また、特公平7-2428号公報では、透光性基材上に非多孔性インク保持層と多孔性で不透明なインク透過層とが順次積層されてなり、かつ該インク透過層が記録剤に対して非染着性であり、かつ屈折率が1.4以上の有機粒子を含むことを特徴とする被記録材が記載されている。この記録材は大きな屈折率の有機粒子を使うことができるため非画像部の白色度も高く、反射光による通常の観察条件でも良好な画像が認められる。また、電飾看板等の透過光でも明瞭な画像が観察される。しかしながら、すべてのインクが非多孔性のインク保持層に吸収されるわけではなく、インクの一部は多孔性のインク透過層に残留するため、画像の耐水性が悪く水分により画像がにじむという欠点がある。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、耐水性に優れたインクジェット被記録材を提供することである。更に詳しくは、水滴の付着によって被記録材の表面が水に溶解したり、染料が水に溶解して皮膜から流れ出したり、皮膜中で染料がにじむ等によって、記録が破壊される問題を解決した、インクジェット被記録材を提供することである。特にカラー記録での要望が高い写真調の光沢を有するインクジェット用被記録材、OHPフィルムとして使用可能な透明性が高い被記録材、非画像部

の白色度が高く、透過光あるいは反射光のどちらで観察した場合でもフルカラーで高精細な画像が認められるバックプリント型被記録材に適したインクジェット記録用被記録材を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の課題である耐水性は以下に述べる手段によって解決される。すなわち、支持体上にインク吸収層を設けたインクジェット被記録材において、該インク吸収層を、アニオン性モノマーとカチオン性モノマーの両方を構成単位として含む少なくとも1つの両イオン性水溶性ポリマーと、該両イオン性水溶性ポリマーと反応するアジリジン架橋剤とから形成される三次元架橋した層にすることにより、解決することができた。

【0018】両イオン性水溶性ポリマーは、分子鎖中にアニオン性基とカチオン性基の両方を有する為、分子間だけでなく、分子内でもイオン結合を生じ、皮膜強度が非常に強くなる。

【0019】更に、アニオン性基はアジリジン架橋剤と反応して化学結合する為、アジリジン架橋剤を用いてポリマーを三次元架橋することにより、ポリマー自体を不溶化させ、皮膜自体の耐水性を持たせることが出来た。

【0020】また、インクジェットで使用される染料は一般にスルホン酸基やカルボン酸基などのアニオン性基を有し、被記録材中にカチオン性基を有するポリマーが存在すると、対イオン交換によりポリマーと染料が化学的に結合する。それ故、両イオン性ポリマーを用いると、ポリマー鎖中のカチオン性基がアニオン性である染料と化学的に結合（染料の定着）し、水滴などが付着しても、皮膜中から染料が流れ出ることによる記録の破壊を防ぐことができ、耐水性の高い被記録材を得ることができた。

【0021】両イオン性水溶性ポリマーの構成単位であり、染料を定着するカチオン性モノマーは、前記一般式化1～化3で示される化合物から選ばれる少なくとも1つの4級アンモニウム塩基を有するカチオン性モノマーが、染料の定着性から好ましい。

【0022】化1中R¹、R²、R³はアルキル基、アリール基、アラールキル基を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻はハロゲンイオン、硫酸イオン、アルキルスルホン酸アニオンまたはアルキルカルボン酸アニオンを表す。

【0023】化2中、R⁴は水素またはメチル基を表し、Qは酸素もしくはNH基を表す。R⁵、R⁶、R⁷はメチル基またはエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻は化1中のX⁻と同じである。nは2または3の整数を表す。

【0024】化3中R⁸、R⁹、R¹⁰はメチル、エチルまたはアリル基を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻は化1中のX⁻と同じである。

【0025】両イオン性水溶性ポリマーが、構成単位として含む該カチオン性モノマーの量は、特に制限する必要はないが、5重量%以上が好ましい。5重量%未満では染料の定着性が弱くなるだけでなく、アニオン性基とのイオン結合も弱くなり、皮膜の耐水性や強度も弱くなるため好ましくない。また、該カチオン性モノマーの量が多すぎると、吸湿性が高くなり、手で触った時にべとつき感を生じる為、該カチオン性モノマーの量は、使用する水溶性ポリマーの総量に対し、70重量%以下、好ましくは50重量%以下であることが好ましい。

【0026】また、本発明の課題は以下に述べる手段によってより効果的に解決される。即ち、インク吸収層に、両イオン性水溶性ポリマーと、アジリジン架橋剤と反応する少なくとも1つのアニオン性水溶性ポリマーとを含有することによってより効果的に解決することができた。

【0027】アニオン性水溶性ポリマーはインク吸収性および乾燥性は速いが、染料の定着性はない。該両イオン性水溶性ポリマーと該アニオン性水溶性ポリマーとを混合し、アジリジン架橋剤を用いてポリマーを三次元架橋することによりポリマー自体を不溶化させた結果、皮膜の耐水性と染料の定着性を損なうことなく、インクの吸収性を向上させ、インクの乾燥も速くすることができた。

【0028】更に詳しく言えば、印字直後は主としてアニオン性水溶性ポリマーがインクおよび染料を素早く吸収し、その後染料は両イオン性水溶性ポリマーの4級アンモニウム塩基とイオン結合することによって耐水性を得ることが出来る。

【0029】また、本発明の課題である耐水性は以下に述べる手段によってもより効果的に解決される。即ち、該インク吸収層が、前記一般式化1で示される少なくとも1つの4級アンモニウム塩基を有するモノマーを構成単位の1つとする両イオン性水溶性ポリマー(a)と前記一般式化2または化3で示される化合物から選ばれる少なくとも1つの4級アンモニウム塩基を有するモノマーを構成単位の1つとする両イオン性水溶性ポリマー(b)とを含有することによってもより効果的に解決することができた。

【0030】本発明の化1で示される少なくとも1つの4級アンモニウム塩基を有するモノマーを構成単位の1つとする両イオン性水溶性ポリマー(a)は疎水性の高い4級アンモニウム塩基を有するポリマーであり、アニオン性基を有する染料と化学的に結合すると染料が水に不溶化する。従って、染料が水に溶解して皮膜から流れ出したり、皮膜中で染料がにじむ等の問題は解決される。しかしながら、疎水性の塩基を有する為、インクの吸収速度が遅い。

【0031】一方、化2または化3で示される化合物から選ばれる少なくとも1つの4級アンモニウム塩基を有

するモノマーを構成単位の1つとする両イオン性水溶性ポリマー(b)は親水性の高い4級アンモニウム塩基を有するポリマーであり、アニオン性基を有する染料と化学的に結合するものの、染料は完全には不溶化せず、隣接する4級アンモニウム塩基と絶えず対イオン交換を繰り返す、長期間湿度の高い状態に放置されたり、水中に長期間放置される等の極めて厳しい条件下においては、染料が皮膜中を拡散し、皮膜中で染料がにじむ現象が発生する。しかしながら、親水性の塩基を有する為、インクの吸収速度は速い。

【0032】本発明では、疎水性の高い塩基を有する両イオン性水溶性ポリマー(a)と親水性の高い塩基を有する両イオン性水溶性ポリマー(b)とを混合して使用することにより、インク吸収性を損なうことなく、長期間湿度の高い状態に放置されたり、水中に長期間放置される等の極めて厳しい条件下においても、皮膜中で染料がにじむ等の問題を解決することができる非常に高い耐水性を有するインクジェット被記録材を提供することができた。

【0033】更に詳しく言えば、印字直後は主として親水性の高い塩基を有する両イオン性水溶性ポリマー(b)がインクおよび染料を吸収し、その後染料は両イオン性水溶性ポリマー(a)の4級アンモニウム塩基とイオン結合することによって完全に不溶化し、耐水性を得ることが出来る。

【0034】ポリマー(a)を用いて染料を不溶化させ、耐水性を得る為には、染料1分子に対して複数の隣接した4級アンモニウム塩基が必要であり、ポリマー(a)中の4級アンモニウム塩基の濃度は比較的高くなければ耐水性の効果は低い。それ故、ポリマー(a)が構成単位として含む4級アンモニウム塩基を有するモノマーの量は50重量%以上が好ましく、更には70重量%以上であることが好ましい。

【0035】ポリマー(b)は染料を不溶化させない為、ポリマー(b)中の4級アンモニウム塩基の濃度は高い必要はなく、むしろ該4級アンモニウム塩基の濃度が高いとポリマー(a)との相溶性が悪くなり、透明性、光沢性が悪化する。それ故、ポリマー(b)が構成単位として含む4級アンモニウム塩基を有するモノマーの量は50重量%以下であることが好ましく、更には30重量%以下が好ましい。

【0036】本発明で用いられる両イオン性水溶性ポリマー(a)と両イオン性水溶性ポリマー(b)の混合比は特に限定する必要はないが、両イオン性水溶性ポリマー(a)の比率が高い場合にはインク吸収性が悪化することがある。従って、混合比は両イオン性水溶性ポリマー(a)と両イオン性水溶性ポリマー(b)の合計量に対して両イオン性水溶性ポリマー(a)が50重量%以下であることが好ましい。

【0037】次に本発明に係る化1～3で示されるモノ

マーの好ましいものの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0038】化1で示されるモノマーの好ましい例としては、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテートなどを挙げることができる。

【0039】化2で示されるモノマーのうち好ましい化合物としては、たとえば、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドおよびN, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイドあるいはエチルアイオダイドによる4級化物、または、それらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸

塩あるいはアルキルカルボン酸塩を挙げることができる。この中で特に好ましい化合物としては、たとえば、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムブロマイド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムブロマイド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムアセテートなどを挙げることができる。

【0040】化3で示されるモノマーの好ましい例としては、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジエチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムブロマイド、ジアリルジメチルアンモニウムスルホネート、ジアリルジメチルアンモニウムアセテートなどを挙げることができる。

【0041】また、カチオン性基とイオン結合し、架橋剤に対して反応サイトとして働き、皮膜自体の耐水性を高めるアニオン性モノマーとしては、前記一般式化4で示されるアニオン性モノマーから選ばれるモノマーが、インクの吸収性を悪化させることなく皮膜の耐水性を飛躍的に高めることが出来ることから特に好ましい。

【0042】化4中、R¹¹、R¹²は水素原子、アルキル基、カルボキシル基またはその塩を、Mは水素イオン、アンモニウムイオンまたは金属イオンを表す。

【0043】化4で示されるアニオン性モノマーの好ま

しい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸などの共重合性カルボン酸等が挙げられるが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】また、両イオン性水溶性ポリマーおよびアニオン性水溶性ポリマーが、構成単位として含む該アニオン性モノマーの量は、各々のポリマーが2重量%以上、30重量%以下の範囲が好ましい。30重量%を超える導入では、カチオン性基との相互作用が強くなり過ぎ、塗液の粘度が著しく増加したり、ゲル化を生じることがある為、好ましくない。一方、2重量%未満では架橋剤との反応性が悪くなったり、カチオン性基とのイオン結合が弱くなり、皮膜の耐水性や強度が弱くなるため、好ましくない。

【0045】また、通常、インクジェット記録用のインクの溶剤は70～90重量%は水であるが、ヘッドの乾燥による目詰まり防止やインクの表面張力の調整のためジエチレングリコール、トリエチレングリコールやグリセリンなどのアルコール系の高沸点溶剤が用いられている。従って、インク吸収層を構成するポリマーは水を吸収することはもちろんであるが、これらの高沸点のアルコール溶剤も吸収・保持しなければならない。このような条件を満足するモノマー成分として、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、2-メトキシエチルアクリレートなどを挙げることができる。これらのモノマー成分を共重合することで、ポリマーのインク溶剤に対する親和性が増すためポリマーのインク吸収容量および吸収速度が向上し、印字後にポリマー表面に蒸発できずに残存する高沸点溶剤によるべたつきを軽減する。

【0046】該モノマー成分の量としては、インク中の高沸点溶剤の種類および量によって異なるが、インク吸収容量および吸収速度を向上させる為には、両イオン性水溶性ポリマーおよびアニオン性水溶性ポリマーの少なくともいずれかが、構成単位として30～98重量%の範囲で含有することが好ましい。

【0047】すなわち、両イオン性水溶性ポリマーまたはアニオン性水溶性ポリマーの少なくともいずれかが、構成単位としてアクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン、2-メトキシエチルアクリレートから選ばれる少なくとも1つのモノマー成分を構成単位として含む水溶性ポリマーを用いることにより、高沸点溶剤によるべたつき感を軽減した記載のインクジェット用被記録材を提供することができた。

【0048】本発明における4級アンモニウム塩基を含有するポリマーは従来公知の重合法によって合成することができる。特に、水/アルコールの混合溶媒中、水溶性アゾ系開始剤を用いたラジカル重合法が重合操作の容易性および経済性から好ましい。

【0049】本発明で用いるアジリジン架橋剤としては、インク吸収性を著しく阻害せず、ポリマーを三次元架橋させるものであれば、限定される必要はないが、特に、トリメチロールプロパントリ-β-アジリジニルプロピオネート、N、N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキサミド)、テトラメチロールメタントリ-β-アジリジニルプロピオネートから選ばれるアジリジン架橋剤が、前記化4のアニオン性モノマーと効果的に架橋することから特に好ましい。

【0050】アジリジン架橋剤の両イオン性水溶性ポリマーおよびアニオン性ポリマーに対する添加量は、ポリマーの総量に対して0.1～10重量%の範囲で添加されることが好ましい。これ未満では架橋が不十分で特に耐水性に効果が認められず、また10重量%を超える添加では架橋が進みすぎ高度に架橋された重合体を形成するため、インク吸収層の吸収容量が極端に低下しベタ印字部にあふれが生じる。また、架橋剤自体によるインクのはじきや白抜けが発生することがある。特に好ましいアジリジン架橋剤の量としては該ポリマーの総量に対し0.5～5重量%の範囲である。

【0051】本発明においてインクジェット被記録材を製造する場合に、用いられる支持体としては、例えばポリエステルフィルム、樹脂被覆紙、コート紙などが主に用いられるが、ガラス、アルミニウム箔、蒸着紙、蒸着フィルムなどインク受理層を設けることができる支持体であれば特に限定されるものではない。

【0052】また、インク受理層は、支持体の少なくとも片面に設けられるが、カールを防止する等の目的で、支持体の両面に設けてもよい。

【0053】本発明は、写真の印画紙調の光沢感、風合いを有するインクジェット被記録材に関するものでもあるが、写真の印画紙調の光沢感、風合いを得る為には、インク吸収層の組成だけでなく、支持体の特性も重要である。本発明者らは、鋭意検討した結果、写真の印画紙調の光沢感、風合いを得る為には、用いる支持体の素材および白色度が重要であり、支持体のL a b表色系による白色度Wが80以上のポリエステルフィルムまたは樹脂被覆紙を用いることにより、写真調の光沢感、風合いを有するインクジェット被記録材を提供することができた。白色度の高いコート紙を支持体として用いた場合には、写真の印画紙調の高い光沢感が得られず、白色度の低いポリエステルフィルムでは、記録画像の色調が暗くなる等の問題がある。

【0054】また、写真調の光沢感、風合いを有するインクジェット被記録材を得る為には、支持体上にインク

吸収層を設けたインクジェット被記録材において、該インクジェット被記録材のインク吸収層側のL a b表色系による白色度Wが80以上であることが好ましい。

【0055】白色度の表示方法としては、明度および彩度との関係が深いL a b表色系による白色度Wが、本発明のインクジェット被記録材における写真調の風合いを表現するのに好ましい。

【0056】なお、L a b表色系における白色度Wは、X Y Z表色系における三刺激値X, Y, Zを測定することによって、下記数1~4で算出される。なお、数1~4は標準の光Cに関しての式であるが、標準の光D₆₅に関しての式は当色関数を用いて求めることができる。しかしながら、標準の光Cおよび標準の光D₆₅を用いたときの白色度指数Wの差の影響は、本発明の目的である写真調の光沢感、風合いを有するインクジェット被記録材を提供する上で、非常に小さい。

【0057】

【数1】

$$W = 100 - \{ (100 - L)^2 + (a^2 + b^2) \}^{1/2}$$

W: L a b表色系による白色度。

L: L a b表色系における明度指数。

a, b: L a b表色系における知覚色度指数。

【0058】

【数2】 $L = 10 Y^{1/2}$

L: L a b表色系における明度指数。

Y: 標準の光CによるX Y Z表色系における三刺激値の1つ。

【0059】

【数3】 $a = 17.5 (1.02 X - Y) / Y^{1/2}$

a: L a b表色系における知覚色度指数。

X, Y: 標準の光CによるX Y Z表色系における三刺激値。

【0060】

【数4】 $b = 7.0 (Y - 0.847 Z) / Y^{1/2}$

b: L a b表色系における知覚色度指数。

Y, Z: 標準の光CによるX Y Z表色系における三刺激値。

【0061】本発明に用いる支持体として、ポリエステルフィルムを用いる際には、その厚さに特に制限する必要はないが、ハンドリング性とプリンターの通紙適性から10~200μm程度のものが好ましい。

【0062】本発明において、ポリエステルフィルムとは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸またはそのエステルと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコールとを重縮合させて得られるポリエステルをフィルム化したものであり、通常はロール延伸、テンター延伸、インフレーション延伸等の処理により、配向処理されることが多い。

【0063】ポリエステルの具体例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートおよびこれらに他成分を共重合したもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】ポリエステルフィルムの白色度を高める方法としては、硫酸バリウム、二酸化チタン、炭酸カルシウム、二酸化珪素、酸化アルミニウム、カオリン、タルクなどの無機微粒子をポリエステルフィルム内部に含有させる方法や、白色塗料を表面に塗布する方法等がある。

【0065】また、クッション性や隠蔽性を付与する為に、フィルム内部に多数の空洞を含有する空洞含有フィルム、例えば発泡ポリエステルフィルムなども用いることができる。

【0066】本発明に用いる支持体として、樹脂被覆紙を用いる際にも、厚さについては特に制限する必要はないが、ハンドリング性とプリンターの通紙適性から、50~300μm程度のものが好ましい。また、写真の印刷紙の風合いを得るためには200~300μm程度のものが好ましい。

【0067】樹脂被覆紙用の原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、好ましくは、例えば、写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては、天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には、一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。更に、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0068】又、樹脂被覆紙用の原紙は、抄造中または抄造後、カレンダー等にて圧力を印加して圧縮する等した表面平滑性の良いものが好ましく、JIS-P-8119で測定したベックの平滑度が200秒以上のものが特に好ましい。また、その坪量は30~250g/m²が好ましい。

【0069】樹脂被覆紙用の原紙の白色度は、JIS-P-8123で測定したハンター白色度が65%以上であると白色度が高く、高級感のある被記録材が得られるが、目的により求める白色度は異なり、天然パルプとして未晒しパルプを用いた茶褐色の原紙を併用して用いてもよい。また、染料等の着色剤を用いて着色した原紙を用いてもよい。

【0070】樹脂被覆紙用の被覆樹脂としては、ポリオレフィン樹脂が好ましく、特にポリエチレン樹脂が好ましい。また、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン又はこれらの混合物が使用できる。ここで言う低密度ポリエチレンとは、密度が0.915~0.930g/cm³のものであり、通常高圧法

で製造されるものである。一方、高密度ポリエチレンとは、密度が 0.950 g/cm^3 以上のものであり、通常低圧法或は中圧法で製造されるものである。これらのポリエチレン樹脂は、各種の密度及びメルトフローレートを有するものを単独に又はそれらの二種以上を混合して用いることができる。

【0071】樹脂被覆紙の樹脂層の構成は、単層、二層以上の多層のいずれであっても良い。この場合にも、上記のポリオレフィン樹脂を単独に又は二種以上を混合して用いることができる。又、多層の各層を互いに異なる組成とすることも同一の組成とすることもできる。多層からなる樹脂層を形成する方法としては、共押出コーティング法と逐次コーティング法のいずれを採用しても良い。

【0072】一方、樹脂被覆紙の樹脂層は膜形成能のあるラテックスをコーティングすることによって形成することができる。例えば、最低成膜温度(MFT)の低いラテックスを、樹脂被覆紙用の原紙にコーティングした後、最低成膜温度以上の温度に過熱することによっても形成することができる。

【0073】樹脂被覆紙の被覆樹脂層の厚みとしては特に制限はないが、一般に $5\sim 50\mu\text{m}$ の厚みに表面のみ、又は表裏両面にコーティングされる。

【0074】樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム等の白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076等の酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルー等のブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫等のマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせることができる。

【0075】本発明において支持体として用いられる樹脂被覆紙は、走行する原紙上に、加熱溶融したポリオレフィン樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造される。又、樹脂と原紙との接着性を向上させるために、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理等の活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受理層が塗布される面(表面)は、その用途に応じて、光沢面、マット面等を有し、特に光沢面が好ましく用いられる。必ずしも裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面或は必要に応じて表裏両面にも、コロナ放電処理、火炎処理等の活性化処理を施すことができる。

【0076】本発明は、OHPフィルムとして使用可能な、透明性の高いインクジェット被記録材に関するもの

でもあるが、OHPフィルム等の透光性を要求される被記録材においても、インク吸収層の組成だけでなく、支持体の特性も重要である。OHPフィルムとして使用する際の光透過性は、全光線透過率よりも、ヘーズ(曇価)の方が、人の感覚に近く、本発明のインク吸収層を、JIS-K-7105によるヘーズ(曇価)が3.0以下の透明支持体の少なくとも片面に設けることにより、透明性の高いインクジェット被記録材を提供することができた。

【0077】また、OHPフィルムとして使用する際のインクジェット被記録材のヘーズは、支持体上にインク吸収層を設けたインクジェット被記録材において、該インクジェット被記録材のJIS-K-7105によるヘーズ(曇価)が5.0以下であることが好ましい。

【0078】なお、ヘーズ(曇価)は、積分球式光線透過率測定装置を用いて、拡散透過率および全光線透過率を測定し、その比によって表すことが、JIS-K-7105に定められている。

【0079】OHPフィルム等の透光性を要求される被記録材において、用いる支持体の厚さは特に制限する必要はないが、ハンドリング性とプリンターの通紙適性から $50\sim 200\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。

【0080】また、本発明は透過光あるいは反射光のどちらで観察した場合でもフルカラーで高精細な画像が認められるバックプリント型被記録材に関するものでもあるが、上記の課題を解決するため本発明者らは、アジリジン架橋剤を用いて三次元架橋させた本発明のインク吸収層に、屈折率が1.7以下の顔料粒子を含んだ多孔性のインク吸収層を透明支持体上に設けたことにより、白色度の高いバックグラウンドに鮮明なフルカラーの画像を得ることができるバックプリント型のインクジェット用被記録材を提供することができた。

【0081】インク吸収層が顔料粒子を含むことにより、インク吸収層が多孔性となるためインクの吸収速度および吸収容量が極めて大きくなる。このため印字されたインクの乾燥が速く、画像濃度が高く、かつ、重色印字部分の境界でのにじみがない鮮明な画像を得ることができる。このような顔料粒子はその屈折率が1.7以下、特に1.45以上1.65以下であると非画像部の白色度が向上し、透過光および反射光で観察した時の画像がより一層鮮明となる。アナターゼ型およびルチル型酸化チタン(それぞれ屈折率2.55、2.70)、亜鉛華(同2.03)や鉛白(同2.09)のような屈折率が1.7より大きな顔料粒子は非画像部の白色度は高いが、屈折率が大きすぎるためか塗層を透過する光量が少なく透過光で使用する電飾看板や表示などの用途では画像が暗くなる。また、インクが透明支持体まで透過することができず、画像の濃度が極めて低い。一方、顔料粒子の屈折率が小さ過ぎるとインク吸収層中のポリマー成分と屈折率が近いいためか、塗層の不透明性が低下し、

支持体側から反射光で観察すると非画像部の白色度が足りずフルカラー画像として必ずしも満足できるものとはならない。

【0082】このような屈折率が1.7以下の顔料粒子としては、市販の種々のものを使うことができるが、特に重質および軽質炭酸カルシウム（屈折率1.49～1.66）、炭酸マグネシウム（同1.50）、カオリン（同1.55）、焼成クレー（同1.60）、タルク（同1.57）、ケイ酸カルシウム（同1.5～1.6）、シリカ（同1.4～1.5）、水酸化アルミニウム（同1.53）、硫酸バリウム（同1.64）、また有機顔料として尿素-ホルマリン樹脂（屈折率1.54～1.56）、尿素-チオ尿素-ホルマリン樹脂（同1.66）、メラミン-ホルマリン樹脂（同1.57）、ベンゾグアナミン-ホルマリン樹脂（同1.57）、メラミン-ベンゾグアナミン-ホルマリン樹脂（同1.57）、ポリステレン樹脂（同1.59）、ポリメチルメタクリレート樹脂（同1.49）やポリエチレン樹脂（同1.55）が好ましい。

【0083】インク吸収層に屈折率が1.7以下の顔料粒子を含有させることにより、透明性の低い白色層となるが、更に、一次粒子自体が多孔性で粒子径の小さく比表面積の大きな粒子を用いると更に白色度が向上し、しかもインク吸収層の実際の表面積が大きくなるためインクの吸収容量および速度が増加する。従って、顔料粒子の比表面積としては $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。また、これらの顔料粒子の粒径は $0.05\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【0084】本発明においてインクジェット被記録材を製造する場合に、支持体上に設けられるインク吸収層の塗布量は特に制限はないが、固形分として $1\sim 50\text{ g}/\text{m}^2$ が好ましく、更に好ましくは $3\sim 30\text{ g}/\text{m}^2$ である。インク吸収層の塗布量が $1\text{ g}/\text{m}^2$ 未満の場合には、インクの受容性が劣り、印字後インクが吸収層から溢れてしまう。又、 $50\text{ g}/\text{m}^2$ を超える場合には、インクの受容性は向上するが、インク吸収層のひび割れ、カール等の問題が発生する。

【0085】本発明においてインクジェット被記録材を製造する場合には、界面活性剤を添加しなくても良好な塗布性を得ることができる場合が多いが、より塗布性を改善するため、あるいはインクがインク吸収層に付着した時のドット径を調整することを目的として、界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、又、低分子のものでも高分子のものでもよい。1種もしくは2種以上界面活性剤を組み合わせ用いてもよい。界面活性剤の添加量は、固形分量でインク吸収層を構成するバインダー 100 g に対して $0.001\text{ g}\sim 5\text{ g}$ が好ましく、より好ましくは $0.$

$01\sim 3\text{ g}$ である。

【0086】更に、インク吸収層には、上記の界面活性剤の他に、無機顔料、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤等の公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0087】また、画像の解像性を向上させる為に、インク吸収層にフッ素樹脂系、シリコーン樹脂系またはアルキルケテンダイマー系の撥水剤またはサイズ剤を含有することにより、印字ドット径をコントロールして画像の解像性を向上させることができる。これらのフッ素樹脂系、シリコーン樹脂系またはアルキルケテンダイマー系の撥水剤またはサイズ剤としては一般に市販されているものを使用することができる。また、これらの溶液または水系エマルジョンのどちらでも使用可能である。インク吸収層へのこれらの撥水剤の添加量により印字ドット径をコントロールすることができる。その添加量は各成分や濃度および希望する印字ドット径によって異なるが、通常有効固形成分としてインク吸収層の全固形分に対して $0.05\sim 10$ 重量%、特に好ましくは $0.1\sim 5$ 重量%である。

【0088】本発明におけるインク吸収層塗液の塗布方法としては、例えば、スライドホッパー方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等の通常用いられている塗布方法が用いられる。

【0089】本発明における支持体には、インク受容層と支持体との接着性向上等の目的でアンカー層を設けてもよい。アンカー層にはゼラチン等の親水性バインダー、ブチラール等の溶剤可溶性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせで添加せしめることができる。

【0090】本発明における支持体には、帯電防止性、搬送性、カール防止性、筆記性、糊付け性等のために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には、無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、滑剤、界面活性剤等を適宜組み合わせで添加せしめることができる。

【0091】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限定されるものではない。なお、部とあるのは重量部を意味する。

【0092】両イオン性水溶性ポリマーとして表1～2に示すモノマー成分から構成される共重合体を合成した。

【0093】

【表1】

両イオン性ポリマー	モノマー成分 (重量比)
(Z-1)	DMAEMA-Q(10), AA(5), AAm(20), NVP(65)
(Z-2)	DMAEMA-Q(5), AA(30), AAm(15), NVP(50)
(Z-3)	DMAEMA-Q(10), AA(5), MAAm(15), DMAAm(70)
(Z-4)	DMAEMA-Q(10), AA(5), DMAAm(85)
(Z-5)	DMAEMA-Q(40), AA(5), DMAAm(55)
(Z-6)	DMAEMA-Q(10), AA(5), MAAm(15), DMAAm(70)
(Z-7)	DMAEMA-Q(10), AA(5), DEAAm(10), NIPAm(15), NVP(60)
(Z-8)	DMAEMA-Q(15), AA(5), DAAm(25), N-MAm(5), NVP(25), DMAAm(25)
(Z-9)	DMAEMA-Q(10), AA(5), ACMO(85)
(Z-10)	DMAEMA-Q(10), AA(5), NVP(85)
(Z-11)	DMAEMA-Q(5), AA(2), NVP(93)
(Z-12)	DMAEMA-Q(5), AA(5), DMAAm(60), AAm(10), MEA(20)
(Z-13)	DMAEMA-Q(10), MA(5), DMAAm(85)
(Z-14)	DMAEMA-Q(10), AA(5), DMAAm(85)
(Z-15)	DMAEMA-Q(10), AA(5), DMAAm(45), NVP(40)
(Z-16)	DMAEMA-Q(10), AA(2), DMAAm(44), NVP(44)
(Z-17)	DMAEMA-Q(10), AA(5), DMAAm(45), ACNO(40)
(Z-18)	DMAEMA-BQ(10), AA(5), DMAAm(45), NVP(40)
(Z-19)	VBTM-Q(10), AA(5), DMAAm(45), NVP(40)
(Z-20)	DMVBQ-Q(10), AA(5), DMAAm(45), NVP(40)

【0094】

【表2】

両イオン性ポリマー	モノマー成分 (重量比)
(Z-21)	DMAEMA-BQ(95), AA(5)
(Z-22)	VBTM-Q(98), AA(2)
(Z-23)	DMVBQ-Q(95), AA(5)
(Z-24)	DMAEMA-BQ(85), DMAEMA-Q(10), AA(5)
(Z-25)	DMAEMA-BQ(50), VBTM-Q(45), AA(5)

【0095】表1～2中に示すモノマー成分の略号は、下記のとおりである。

【0096】下記の5種はカチオン性モノマーである。
DMAPAA-Q: ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる4級化物(トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウム クロライド)、

DMAEMA-Q: ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライドによる4級化物(トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウム クロライド)、

DMAEMA-BQ: ジメチルアミノエチルメタクリレートのベンジルクロライドによる4級化物(N, N-ジメチル-N-ベンジル-N-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウム クロライド)、

VBTM-Q: p-ビニルベンジルトリメチルアンモニウム クロライド、

DMVBQ-Q: N, N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウム クロライド、

【0097】下記の2種はアニオン性モノマーである。

AA: アクリル酸、

MA: メタクリル酸、

【0098】下記の11種はカチオン性、アニオン性のいずれでもないモノマーである。

AAm: アクリルアミド、

MAm: メタクリルアミド、

DMAAm: N, N-ジメチルアクリルアミド、

MAAm: N-メチルアクリルアミド、

DEAAm: N, N-ジエチルアクリルアミド、

NIPAm: N-イソプロピルアクリルアミド、

DAAm: ジアセトンアクリルアミド、

N-MAm: N-メチロールアクリルアミド、

ACMO: アクリロイルモロホリン、

NVP: N-ビニルピロリドン、

MEA: 2-メトキシエチルアクリレート、

【0099】(インク吸収層に用いる両イオン性水溶性ポリマーの合成例) 下記にインク吸収層に用いる両イオン性水溶性ポリマー(Z-15)の合成例を示す。他のポリマーもほぼ同様の操作で合成した。

【0100】使用したモノマー類、溶媒および開始剤はすべて市販品であり、更に精製はせずそのまま使用した。アクリル酸5gとイオン交換水350g、イソプロピルアルコール2gを1Lの四つ口フラスコに仕込み、アンモニア水(8.5%溶液)によりpHを7.2に調整した。トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライドの75%水溶液13.3g、N, N-ジメチルアクリルアミド45g、N-ビニルピロリドン40gを加え、更にイオン交換水を加え、全量を500gにした。重合系全体を窒素で置換し、60℃に加熱後、重合開始剤V-50(和光純薬製)を0.5g投入し重合を開始した。その後、60℃で6時間重合を行った後、更に90℃で1時間重合後冷却し表1に示す両イオン性水溶性ポリマー(Z-15)の20%水溶液を得た。

【0101】アニオン性水溶性ポリマーとして、表3に示すモノマー成分から構成される共重合体を合成した。合成法は両イオン性水溶性ポリマーと同様の操作で行った。

【0102】

【表3】

アニオン性ポリマー	モノマー成分 (重量比)
(A-1)	AA(30), AAm(15), NVP(55)
(A-2)	AA(5), DMAAm(95)
(A-3)	AA(5), DEAAm(10), NIPAm(15), NVP(70)
(A-4)	AA(5), DAAM(20), NVP(45), DMAAm(30)
(A-5)	AA(5), ACMO(95)
(A-6)	AA(5), NVP(95)
(A-7)	AA(2), NVP(98)
(A-8)	AA(5), DMAAm(45), AAm(10), MEA(20), NVP(20)
(A-9)	AA(5), DMAAm(45), NVP(50)
(A-10)	AA(5), DMAAm(50), ACMO(45)

【0103】表3中に示すモノマー成分の略号は、表1～2と同じである。

【0104】(耐水性を有するインクジェット被記録材の作製)

実施例1

表1に示す両イオン性ポリマー(Z-15)の20%水溶液50部を水40部に希釈し、これにアジリジン架橋剤テトラメチロールメタンートリーβ-アジリジニルプロピオネートを0.3部添加した水溶液を塗液とし、厚手のアートコート紙(坪量120g/m²)の表面に乾燥後の重量が3g/m²になるように塗布し乾燥させた。40℃の温度で1昼夜加温し、インクジェット用被記録材を得た。

【0105】実施例2

実施例1におけるアートコート紙の代わりに、キャストコート紙(坪量120g/m²)を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0106】実施例3

実施例1におけるアジリジン架橋剤テトラメチロールメタンートリーβ-アジリジニルプロピオネートのかわりに、アジリジン架橋剤トリメチロールプロパンートリーβ-アジリジニルプロピオネートを用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0107】実施例4

実施例1におけるアジリジン架橋剤テトラメチロールメタンートリーβ-アジリジニルプロピオネートのかわりに、アジリジン架橋剤N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジニルカルボキサミド)を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0108】実施例5

表2に示す両イオン性ポリマー(Z-21)の20%水溶液50部を水50部に希釈し、表1中の両イオン性ポリマー(Z-15)の20%水溶液45部を混合した。これにアジリジン架橋剤テトラメチロールメタンートリーβ-アジリジニルプロピオネートを0.3部添加した水溶液を塗液とし、厚手のアートコート紙(坪量120g/m²)の表面に乾燥後の重量が3g/m²になるように塗布し乾燥させた。40℃の温度で1昼夜加温し、インクジェット用被記録材を得た。

【0109】実施例6

表3に示すアニオン性ポリマー(A-8)の20%水溶液45部を水50部に希釈し、表2中の両イオン性ポリマー(Z-21)の20%水溶液5部を混合した。これにアジリジン架橋剤テトラメチロールメタンートリーβ-アジリジニルプロピオネートを0.3部添加した水溶液を塗液とし、厚手のアートコート紙(坪量120g/m²)の表面に乾燥後の重量が3g/m²になるように塗布し乾燥させた。40℃の温度で1昼夜加温し、インクジェット用被記録材を得た。

【0110】比較例1

実施例1におけるアジリジン架橋剤を用いなかった以外は、実施例1と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0111】比較例2

実施例1における両イオン性ポリマーのかわりに、カチオン性ポリマー(DMAEMA-Q:ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライドによる4級化物のホモポリマー)を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0112】比較例3

実施例1における両イオン性ポリマーのかわりに、表3に示すアニオン性ポリマー(A-8)を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0113】比較例4

実施例1におけるアジリジン架橋剤0.3部のかわりに、架橋剤としてグリオキサールの40%水溶液0.8部を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0114】(評価)実施例1～6および比較例1～4で得られたインクジェット被記録材をキャノン製フルカラーインクジェットプリンターBJC-600Jを使用して印字を行った。下記の方法(試験1～4)で評価を行い、その結果を表4に示した。

【0115】(試験1)ベタ部均一性:ベタ印字部を目視で観察し、ムラの有無を判定した。2色重色したベタ印字部でムラの無いものを○、単色ベタ印字部ではムラがなく、重色ベタ印字ではムラが有るものを△、単色ベタ印字部でムラが有るものを×とした。

【0116】(試験2)画像濃度:マクベス濃度計TR-1224を用い、印字後15分経過後のベタ印字部

(黒インク記録部)の反射濃度を測定した。

【0117】(試験3)耐水性(画像残存率):流水に5分間浸し、乾燥後のベタ印字部(黒インク記録部)の反射濃度を測定した。(試験2)で測定した初期濃度と比較し、画像残存率を数5の式で算出した。

【0118】

【数5】 $A(\%) = (B/C) \times 100$

A:画像残存率(単位%)

B:(試験3)で測定したベタ印字部の反射濃度

C:(試験2)で測定したベタ印字部の反射濃度

【0119】(試験4)耐水性(浸水にじみ率):マゼンタの1ピクセルピッチの細線を印字し、線幅を測定し

た。25℃のイオン交換水中に6時間浸した後の線幅を測定し、数6の式で算出した値を浸水にじみ率とした。初期の線幅と比較して浸水にじみ率が150%以下であれば、耐水性は実用上問題なく、120%以下であれば目視ではほとんど認識できない。

【0120】

【数6】 $A(\%) = (B/C) \times 100$

A:浸水にじみ率(単位%)

B:耐水性試験後の線幅(単位 μm)

C:耐水性試験前の線幅(単位 μm)

【0121】

【表4】

	ベタ部 均一性	画像濃度	画像残存率 (%)	浸水にじみ率 (%)
実施例1	○	2.43	89	135
実施例2	○	2.42	90	140
実施例3	○	2.48	92	141
実施例4	○	2.40	91	138
実施例5	○	2.42	95	104
実施例6	○	2.45	90	135
比較例1	→	2.41	5	
比較例2	→	2.43	4	
比較例3	○	2.39	2	
比較例4	△	2.35	1	

【0122】表中、*)印のものは、(試験-3)の条件でインク吸収層が支持体からはがれたものである。

【0123】(光沢および耐水性を有するインクジェット被記録材の作製-1)実施例7~30に写真調の光沢および耐水性を有するインクジェット被記録材の作製例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0124】実施例7~26

表1に示す両イオン性ポリマー(Z-1~Z-20)の20%水溶液50部を各々水40部に希釈し、これらにアジリジン架橋剤テトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジニルプロピオネートを0.3部添加した水溶液を塗液とし、下記に記す樹脂被覆紙の表面をコロナ処理した後、樹脂被覆紙の表面に乾燥後の重量が10g/m²になるように塗布し乾燥させた。40℃の温度で1昼夜加温し、20種のインクジェット用被記録材を得た。

【0125】(樹脂被覆紙の作製)LBKPからなる坪量100g/m²の原紙の表面に、低密度ポリエチレン85重量部と酸化チタン15重量部からなる樹脂組成物を25g/m²塗布し、裏面に、高密度ポリエチレン50重量部と低密度ポリエチレン50重量部からなる樹脂組成物を20g/m²塗布して、樹脂被覆紙を作製した。この樹脂被覆紙のLab表色系による白色度Wを測定したところ、91.5であった。なお、この樹脂被覆紙の20度鏡面光沢(Gs)をJIS-Z-8741の方法で測定したところ、わずかGs(20°)=1.5であった。

【0126】実施例27

表1に示す両イオン性ポリマー(Z-5)の20%水溶液50部を水50部に希釈し、これにアジリジン架橋剤

テトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジニルプロピオネートを0.6部添加した水溶液を塗液とし、実施例7~26で記した樹脂被覆紙の表面をコロナ処理した後、樹脂被覆紙の表面に乾燥後の重量が5g/m²になるように塗布し乾燥させた。表1に示す両イオン性ポリマー(Z-10)の20%水溶液50部を水50部に希釈し、これにアジリジン架橋剤テトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジニルプロピオネートを0.3部添加した水溶液を塗液とし、上記両イオン性ポリマー(Z-5)を樹脂被覆紙表面に塗布し、乾燥させて形成させた層上に、更に乾燥後の重量が5g/m²になるように塗布し乾燥させた。40℃の温度で1昼夜加温し、インクジェット用被記録材を得た。

【0127】実施例28~30

表1中の両イオン性ポリマー(Z-12~Z-14)の20%水溶液50部を各々水50部に希釈し、これらにアジリジン架橋剤テトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジニルプロピオネートを0.3部添加した水溶液を塗液とした。硫酸バリウムをフィルム内部に含有することによって白色度を高めた白色ポリエステルフィルム(U2、帝人製、表面のLab表色系による白色度W=91)を用い、この白色ポリエステルフィルムの表面をコロナ処理した後、白色ポリエステルフィルムの表面に乾燥後の重量が10g/m²になるように塗液を塗布し乾燥させた。40℃の温度で1昼夜加温し、3種のインクジェット用被記録材を得た。

【0128】比較例5

実施例21におけるアジリジン架橋剤を用いなかった以外は、実施例21と同様にしてインクジェット用被記録

材を得た。

【0129】比較例6

実施例7～26における両イオン性ポリマーのかわりに、カチオン性ポリマー（DMAEMA-Q：ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライドによる4級化物のホモポリマー）を用いた以外は、実施例7～26と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0130】比較例7

実施例7～26における両イオン性ポリマーのかわりに、表3に示すアニオン性ポリマー（A-8）を用いた以外は、実施例7～26と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0131】比較例8

実施例21におけるアジリジン架橋剤0.3部のかわりに、架橋剤としてグリオキサールの40%水溶液0.8部を用いた以外は、実施例21と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0132】（評価）実施例7～30および比較例5～

	両イオン性 ポリマー	ベータ部 均一性	画像濃度	画像残存率 (%)	光沢 (%)	白色度
実施例7	(Z-1)	○	2.43	92	60	92.5
実施例8	(Z-2)	○	2.48	93	62	92.6
実施例9	(Z-3)	○	2.52	92	63	91.9
実施例10	(Z-4)	○	2.55	95	66	92.5
実施例11	(Z-5)	○	2.43	93	60	92.2
実施例12	(Z-6)	○	2.46	95	63	92.9
実施例13	(Z-7)	○	2.61	92	61	93.0
実施例14	(Z-8)	○	2.65	92	65	92.4
実施例15	(Z-9)	○	2.46	93	67	93.3
実施例16	(Z-10)	○	2.52	94	70	92.8
実施例17	(Z-11)	○	2.48	91	60	93.2
実施例18	(Z-12)	○	2.65	89	64	92.3
実施例19	(Z-13)	○	2.53	90	67	92.4
実施例20	(Z-14)	○	2.52	97	63	93.1
実施例21	(Z-15)	○	2.60	99	63	93.2
実施例22	(Z-16)	○	2.50	95	64	93.3
実施例23	(Z-17)	○	2.48	97	67	93.0
実施例24	(Z-18)	○	2.49	89	62	92.2
実施例25	(Z-19)	○	2.52	89	59	92.5
実施例26	(Z-20)	○	2.60	90	57	92.2

【0136】

【表6】

	両イオン性 ポリマー	ベータ部 均一性	画像濃度	画像残存率 (%)	光沢 (%)	白色度
実施例27	(Z-5), (Z-10)	○	2.60	94	67	92.4
実施例28	(Z-12)	○	2.63	89	67	93.0
実施例29	(Z-13)	○	2.51	90	71	92.9
実施例30	(Z-14)	○	2.52	98	68	92.1
比較例5→	(Z-15)	○	2.58	0	70	90.4
比較例6→		○	2.51	0	56	91.4
比較例7→		○	2.60	5	63	92.4
比較例8→	(Z-15)	×	2.51	0	55	90.0

【0137】表中、*）印のものは、（試験-3）の条件でインク吸収層が支持体からはがれたものである。

【0138】（光沢および耐水性を有するインクジェット被記録材の作製-2）実施例31～36に疎水性の高い塩基を有する両イオン性水溶性ポリマーと親水性の高い塩基を有する両イオン性水溶性ポリマーとを混合して使用することにより、インク吸収性を損なうことなく、長期間湿度の高い状態に放置されたり、水中に長期間放

8で得られたインクジェット被記録材をキャノン製フルカラーインクジェットプリンターBJC-600Jを使用して印字を行った。前記（試験1～3）の試験方法および、下記（試験5～6）の試験方法で評価を行い、その結果を表5～6に示した。

【0133】（試験5）光沢度：日本電色工業製の光沢度計、VGS-300Aを用い、JIS-Z-8741の方法に従い、白地部の20度鏡面光沢を測定した。写真の印画紙調の風合いを有する為には、非画像部の20度鏡面光沢が40以上であることが好ましい。

【0134】（試験6）白色度：日本電色工業製の色差度計、ND-1001DPを用い、Lab表色系による白色度Wを測定した。写真の印画紙調の風合いを有する為には、非画像部の白色度Wが80以上であることが好ましい。

【0135】

【表5】

置される等の極めて厳しい条件下においても、皮膜中で染料がにじむ等の問題を解決することが出来、非常に高い耐水性を有するインクジェット被記録材の作製例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0139】実施例31～35

表2に示す両イオン性ポリマー（Z-21～Z-25）の20%水溶液5部を各々水50部に希釈し、これらに表1中の両イオン性ポリマー（Z-15）の20%水溶

液 45 部を混合した。これにアジリジン架橋剤テトラメチロールメタントリ-β-アジリジニルプロピオネートを 0.3 部添加した水溶液を塗液とし、実施例 7~26 で記した樹脂被覆紙の表面をコロナ処理した後、樹脂被覆紙の表面に乾燥後の重量が 10 g/m^2 になるように塗布し乾燥させた。40℃の温度で 1 昼夜加温し、5 種のインクジェット用被記録材を得た。

【0140】実施例 36

表 2 に示す両イオン性ポリマー (Z-21) の 20% 水溶液 5 部を水 50 部に希釈し、表 1 中の両イオン性ポリマー (Z-15) の 20% 水溶液 45 部を混合した。これにアジリジン架橋剤テトラメチロールメタントリ-β-アジリジニルプロピオネートを 0.3 部添加した水溶液を塗液とした。硫酸バリウムをフィルム内部に含有

することによって白色度を高めた白色ポリエステルフィルム (U2、帝人製、表面の Lab 表色系による白色度 $W=91$) を用い、この白色ポリエステルフィルムの表面をコロナ処理した後、白色ポリエステルフィルムの表面に乾燥後の重量が 10 g/m^2 になるように塗液を塗布し乾燥させた。40℃の温度で 1 昼夜加温し、インクジェット用被記録材を得た。

【0141】(評価) 実施例 31~36 で得られたインクジェット被記録材をキャノン製フルカラーインクジェットプリンター BJC-600J を使用して印字を行った。前記 (試験 1~6) の試験方法で評価を行い、その結果を表 7 に示した。

【0142】

【表 7】

	両イオン性 ポリマー	β-アジリジニル プロピオネート	面像濃度	面像残存率 (%)	光沢 (%)	白色度
実施例 31	(Z-15), (Z-21)	○	2.52	98	60	92.5
実施例 32	(Z-15), (Z-22)	○	2.45	99	62	92.6
実施例 33	(Z-15), (Z-23)	○	2.43	98	63	92.2
実施例 34	(Z-15), (Z-24)	○	2.52	98	66	92.2
実施例 35	(Z-15), (Z-25)	○	2.48	97	60	93.1
実施例 36	(Z-15), (Z-21)	○	2.52	97	67	92.2

【0143】(光沢および耐水性を有するインクジェット被記録材の作製-3) 実施例 37~48 にインク乾燥性の速いアニオン性水溶性ポリマーを用いた写真調の光沢を有するインクジェット被記録材の作製例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0144】なお、アニオン性水溶性ポリマーにはインクの定着性はなく、本発明における両イオン性水溶性ポリマーとアニオン性水溶性ポリマーとを混合して用いることにより、耐水性を損なうことなく、インク乾燥性を向上させることができた。

【0145】実施例 37~46

表 3 に示すアニオン性ポリマー (A-1~A-10) の 20% 水溶液 45 部を各々水 50 部に希釈し、表 2 中の両イオン性ポリマー (Z-21) の 20% 水溶液 5 部を混合した。これらにアジリジン架橋剤テトラメチロールメタントリ-β-アジリジニルプロピオネートを 0.3 部添加した水溶液を塗液とし、実施例 7~26 で記した樹脂被覆紙の表面をコロナ処理した後、樹脂被覆紙の表面に乾燥後の重量が 10 g/m^2 になるように塗布し乾燥させた。40℃の温度で 1 昼夜加温し、10 種のインクジェット用被記録材を得た。

【0146】実施例 47

実施例 42 における樹脂被覆紙の代わりに、硫酸バリウムをフィルム内部に含有することによって白色度を高めた白色ポリエステルフィルム (U2、帝人製、表面の L

ab 表色系による白色度 $W=91$) を用いた以外は、実施例 42 と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0147】実施例 48

実施例 42 における樹脂被覆紙の代わりに、下記の表面易接着層を設けた樹脂被覆紙を用い、易接着層を設けた樹脂被覆紙にはコロナ処理を行わなかった以外は、実施例 42 と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0148】(表面易接着層を設けた樹脂被覆紙の作製) 実施例 7~26 で記した樹脂被覆紙の表面をコロナ処理した後、温水 80 部にゼラチン (ブルーム強度 280、豚皮から得られるコラーゲンを原料としたゼラチン) の 10% 温水溶液 20 部および界面活性剤 (シントレックス EH-R、日本油脂製) の 0.01 部を加えてかくはん混合した溶液を、樹脂被覆紙の表面に乾燥重量が 0.1 g/m^2 となる様に塗布して、表面易接着層 (アンカー層) を設けた。

【0149】(評価) 実施例 37~48 で得られたインクジェット被記録材をキャノン製フルカラーインクジェットプリンター BJC-600J を使用して印字を行った。前記 (試験 1~6) の方法で評価を行い、その結果を表 8 に示した。

【0150】

【表 8】

	アニオン性 ポリマー	ベータ部 均一性	画像濃度 (OD)	画像残存率 (%)	光沢 (%)	白色度
実施例37	(A-1)	○	2.48	98	60	92.9
実施例38	(A-2)	○○	2.45	99	62	93.0
実施例39	(A-3)	○○	2.43	96	63	92.2
実施例40	(A-4)	○○	2.52	98	66	92.5
実施例41	(A-5)	○○	2.58	97	60	92.6
実施例42	(A-6)	○○	2.61	98	61	91.9
実施例43	(A-7)	○○	2.50	97	62	92.7
実施例44	(A-8)	○○	2.55	97	63	92.8
実施例45	(A-9)	○○	2.58	98	71	93.0
実施例46	(A-10)	○○	2.60	97	60	92.9
実施例47	(A-6)	○○	2.52	98	73	92.0
実施例48	(A-6)	○	2.58	97	60	92.6

【0151】（透明性の高いインクジェット被記録材の作製）実施例49～52にOHPフィルムとして使用可能な透明性が高いインクジェット被記録材の作製例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0152】実施例49

実施例21における樹脂被覆紙の代わりに、JIS-K-7105によるヘーズ（曇価）が2.19である、表面易接着処理を施した透明ポリエステルフィルム（ルミラー125T、東レ製）を用い、コロナ処理を実施しなかった以外は実施例21と同様にしてインクジェット被記録材を得た。

【0153】実施例50

実施例21における樹脂被覆紙の代わりに、JIS-K-7105によるヘーズ（曇価）が0.80である、透明セルロースアセテートフィルム（フジタック0.125、フジフィルム製）を用いた以外は実施例21と同様にしてインクジェット被記録材を得た。

【0154】実施例51

実施例31における樹脂被覆紙の代わりに、JIS-K-7105によるヘーズ（曇価）が2.19である、表面易接着処理を施した透明ポリエステルフィルム（ルミラー125T、東レ製）を用い、コロナ処理を実施しなかった以外は実施例31と同様にしてインクジェット被記録材を得た。

【0155】実施例52

実施例42における樹脂被覆紙の代わりに、JIS-K-7105によるヘーズ（曇価）が2.19である、表面易接着処理を施した透明ポリエステルフィルム（ルミラー125T、東レ製）を用い、コロナ処理を実施しなかった以外は実施例42と同様にしてインクジェット被記録材を得た。

【0156】比較例9

実施例49における透明ポリエステルフィルムの代わりにJIS-K-7105によるヘーズ（曇価）が10.

2である透光性ポリエステルフィルムを用いた以外は、実施例49と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0157】比較例10

実施例49における両イオン性ポリマーのかわりに、表3に示すアニオン性ポリマー（A-8）を用いた以外は、実施例49と同様にしてインクジェット用被記録材を得た。

【0158】（評価）実施例49～52および比較例9～10で得られたインクジェット被記録材をキャノン製フルカラーインクジェットプリンターBJC-600Jを使用して印字を行った。前記（試験1）の試験方法および、下記（試験7～9）の試験方法で評価を行い、その結果を表9に示した。

【0159】（試験7）画像濃度：マクベス濃度計TR-1224を用い、印字後15分経過後のベタ印字部（黒インク記録部）の透過濃度を測定した。

【0160】（試験8）耐水性（画像残存率）：流水に5分間浸し、乾燥後のベタ印字部（黒インク記録部）の透過濃度を測定した。（試験7）で測定した初期濃度と比較し、画像残存率を数7の式で算出した。

【0161】

$$【数7】A(\%) = (B/C) \times 100$$

A：画像残存率（単位%）

B：（試験8）で測定したベタ印字部の透過濃度

C：（試験7）で測定したベタ印字部の透過濃度

【0162】（試験9）ヘーズ（曇価）：日本電色工業製の光沢度計、NDH-300Aを用い、JIS-K-7105の方法に従い、未印字部のヘーズ（曇価）を測定した。OHPフィルムとして用いる際には、未印字部のヘーズは5.0以下が好ましく、5.0を越えると、投影画像が暗くなる。

【0163】

【表9】

	ベタ部 均一性	画像濃度 (OD)	画像残存率 (%)	ヘーズ (%)
実施例 49	○	1.69	98	2.5
実施例 50	○	1.72	99	1.1
実施例 51	○	1.69	98	2.5
実施例 52	○	1.69	98	2.5
比較例 9	○	1.69	97	16.5
比較例 10	○	1.65	0	2.3

【0164】（バックプリント型インクジェット被記録材の作製）実施例 53～58 にインク吸収層側から原画像の鏡像で印字した画像を透明支持体側から観察するバックプリント型インクジェット被記録材の作製例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0165】実施例 53

表 2 に示す両イオン性ポリマー（Z-21）の 20% 水溶液 5 部を水 34 部に希釈し、表 1 中の両イオン性ポリマー（Z-15）の 20% 水溶液 45 部を混合した。これに尿素ホルマリン樹脂（日本化成製、有機フィラー、屈折率約 1.5、BET 比表面積 10～20 m²/g）6 部、イソプロピルアルコール 10 部、アジリジン架橋剤テトラメチロールメタントリ-β-アジリジニルプロピオネートを 0.3 部を添加した。10,000 rpm で 5 分間、ホモジナイザーでかくはんし、インク吸収層の塗液を調製した。この塗液を易接着処理をした透明ポリエステルフィルム（OLY-100、帝人製）の表面に、乾燥後の重量が 8 g/m² となるように塗液を塗布し、乾燥させた。40℃の温度で 1 昼夜加温し、インクジェット用被記録材を得た。

【0166】実施例 54

実施例 53 の尿素ホルマリン樹脂に代えて、シリカ（サイリシア 350、富士シリシア製、屈折率 1.46、BET 比表面積 300 m²/g）を用いた以外は、実施例 53 と同様にしてインクジェット用被記録材を作製した。

【0167】実施例 55

実施例 53 の尿素ホルマリン樹脂に代えて、炭酸カルシウム（カルライト-KT、白石中央研究所製、カルサイト型、屈折率 1.49～1.66、BET 比表面積 33 m²/g）を用いた以外は、実施例 53 と同様にしてインクジェット用被記録材を作製した。

【0168】実施例 56

実施例 53 の尿素ホルマリン樹脂 6 部に代えて、メラミンホルマリン樹脂（エポスター S、日本触媒製、屈折率約 1.57、BET 比表面積 20 m²/g）7 部を用いた以外は、実施例 53 と同様にしてインクジェット用被記録材を作製した。

【0169】実施例 57

実施例 53 の尿素ホルマリン樹脂 6 部に代えて、ペンゾグアナミンホルマリン樹脂（エポスター S6、日本

触媒製、屈折率約 1.57、BET 比表面積 7 m²/g）7.5 部を用いた以外は、実施例 53 と同様にしてインクジェット用被記録材を作製した。

【0170】実施例 58

実施例 53 の尿素ホルマリン樹脂 6 部の他に、アナターゼ形酸化チタン（タイペーク A-100、石原産業製、屈折率 2.52）1 部を加え、インク吸収層の塗液を調製した以外は、実施例 53 と同様にしてインクジェット用被記録材を作製した。

【0171】比較例 11

実施例 53 の尿素ホルマリン樹脂 6 部に代えて、酸化亜鉛（サゼックス 3 号、堺化学工業製、屈折率 2.01、BET 比表面積 5.0 m²/g）を用いた以外は、実施例 53 と同様にしてインクジェット用被記録材を作製した。

【0172】比較例 12

実施例 53 の両イオン性ポリマー（Z-21）の 20% 水溶液 5 部を水 34 部に希釈し、表 1 中の両イオン性ポリマー（Z-15）の 20% 水溶液 45 部を混合した混合液に代えて、ポリビニルアルコール（ゴーセノール NM-11、日本合成化学工業製）の 10 重量% 水溶液 100 部を用いた以外は、実施例 53 と同様にしてインクジェット用被記録材を作製した。

【0173】（評価）実施例 53～58 および比較例 11～12 で得られたインクジェット被記録材をキャノン製フルカラーインクジェットプリンター BJC-600J を使用して印字を行った。前記（試験 1～3）の試験方法および、下記（試験 10～11）の試験方法で評価を行い、その結果を表 10 に示した。なお、印字はインク吸収層側から行い、測定および観察は印字したインク吸収層側からではなく、ポリエステルフィルム側から行った。

【0174】（試験 10）白色度：JIS-P-8123 のハンター白色度試験方法に従って測定した。非画像部の白色度は 60% 以上あれば実用上問題ない。

【0175】（試験 11）不透明度：JIS-P-8138 の不透明度試験方法に従って測定した。非画像部の不透明度は 40% 以上あれば実用上問題ない。

【0176】

【表 10】

	白色度 (%)	不透明度 (%)	画像濃度	ベタ部 均一性	画像残存率 (%)
実施例 5 3	81.7	55.7	2.02	○	98
実施例 5 4	82.5	61.2	1.99	○	99
実施例 5 5	80.9	60.9	1.89	○	97
実施例 5 6	82.7	47.8	1.97	○	96
実施例 5 7	77.6	44.1	1.87	○	99
実施例 5 8	84.2	64.2	2.01	○	97
比較例 1 1	88.4	78.2	1.02	×	87
比較例 1 2	84.7	47.9	1.22	△	0

【0177】

【発明の効果】実施例から明かな様に、水滴の付着によって被記録材の表面が水に溶解したり、染料が水に溶解して皮膜から流れ出したり、皮膜中で染料がにじむ等によって、記録が破壊される問題を解決した、インクジェット被記録材を提供することができた。特にカラー記録での要望が高い写真調の光沢を有するインクジェット用

被記録材、OHPフィルムとして使用可能な透明性が高い被記録材、非画像部の白色度が高く、透過光あるいは反射光のどちらで観察した場合でもフルカラーで高精細な画像が認められるバックプリント型被記録材に適したインクジェット記録用を提供することを提供することができた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.